

2017年 6月 17日

「博士学位請求論文」審査報告書

審査委員 (主査) 理工学部 専任教授

古谷 英二 印

(副査) 理工学部 専任教授

相澤 守 印

(副査) 理工学部 専任教授

深澤 倫子 印

(副査) 東洋大学 経済学部 専任教授

清田 佳美 印

1 論文提出者 木下 朋大

2 論文題名

「合成樹脂吸着剤の表面改質に関する研究」

(Studies on the Surface Modification of Synthetic Resin Adsorbents)

3 論文の構成

本論文は、以下の6章から構成されている。

第1章 序論

第2章 合成樹脂吸着剤における細孔容積の簡便な測定法の確立

第3章 合成樹脂吸着剤におけるフェノールの不可逆吸着を低減する改質法に関する検討

第4章 合成樹脂吸着剤とフェノール類の系における最適な吸着速度パラメータ推算方法の検討

第5章 改質した合成樹脂吸着剤の性能評価とフェノールの吸着におけるテーリングの低減

第6章 結論

4 論文の概要

合成樹脂吸着剤は活性炭と同じ炭素質吸着剤であるが、1) 固体の形状や吸着剤内部の特性を制御しやすいこと、2) 固体の摩滅に強いこと、などの特徴が挙げられる。それゆえ、微粉末の存在が問題となるような、医薬品や化学製品、食料品等の分離精製プロセスにおいて、高価であるにもかかわらず広く利用されている。

一方、この吸着剤は吸着速度の速い部分と遅い部分が混在していることが知られており、遅い部分が分離時にテーリングとして現れて、分離効率を低下させる原因と言われている。このため、実際の使用においては、吸着速度が遅い部分での寄与が低下したのちに利用していると言われている。

そこで、本論文では吸着剤の性の評価する簡便な方法を提案した。また、樹脂吸着剤を改質したのちに、提案した方法により得られる結果に基づいて改質方法の

評価を行った。その結果、比較的簡便な改質により吸着速度の速い部分の性質を変えずにテーリング現象を消滅させる方法を見出した。

以下に各章の要約を記載する。

第1章では序論として吸着技術の利用状況や合成樹脂吸着剤が抱える問題点、研究目的について述べた。一般的に分離回収プロセスの効率を上昇させることを目的とした吸着剤の開発では、吸着量を増加させることにより分離プロセスの効率を増加させる事に重点が置かれている。本研究は着目点を変え、テーリングや不可逆吸着量の減少による分離速度や回収プロセスの効率増加により総合的に分離回収プロセスの効率増加を狙うものであることを述べている。

第2章では合成樹脂吸着剤における細孔容積の簡便な測定方法として四塩化炭素の蒸発法を検討した。合成樹脂吸着剤に関わらず、多くの吸着剤はマクロ孔とミクロ孔を有している。一般的に多孔体の細孔容積の測定には水銀圧入法や窒素吸着法が用いられるが、これらの手法は高圧あるいは低温条件下で測定を行うため、柔らかな合成樹脂吸着剤の細孔を変形あるいは破損しかねない。また、合成樹脂吸着剤は溶媒によって膨潤し、その際にゲル状の細孔が出現するが、従来の手法ではこのゲル状の細孔を測定することはできないという欠点が存在する。代替手段として吸脱着法が用いられることがあるが、この手法は手間やコストがかかる。本章で提案する新たな測定法は揮発性の溶媒である四塩化炭素が十分に吸着した合成樹脂吸着剤の重量変化を電子天秤で測定することで細孔容積を簡単に測定することが可能である。この手法は吸着した四塩化炭素が吸着剤から脱離する際に3つの過程を経ることに注目している。まず(1)吸着剤表面からの急激な蒸発が起こり、続いて(2)比較的大きな細孔(マクロ孔)内部から緩やかに蒸発していく。最後に(3)ミクロ孔内部からごく僅かに蒸発が起こる。従って、それぞれの過程における吸着質の重さに相当する四塩化炭素の体積から細孔容積を算出することが可能である。以上の理論に基づき、4種類の合成樹脂吸着剤の細孔容積を四塩化炭素の蒸発法で測定を行った。その結果、吸脱着法及び四塩化炭素の蒸発法により求められるミクロ孔容積は同一のものであり、見積もられる細孔容積は吸着させた分子の体積に反比例することが明らかとなった。また、四塩化炭素の蒸発法により得られたミクロ孔容積から、他のフェノール類により得られる結果(すなわち不可逆吸着量の最大値)を事前に予測する方法に関しても検討を行った。以上の事柄により、合成樹脂吸着剤の細孔容積を簡便に測定する方法を確立した。

第3章では樹脂吸着剤における不可逆吸着を低減するために改質方法について検討を行った。不可逆吸着を鑑みると樹脂吸着剤の総吸着容量は可逆吸着容量(吸着した分子が容易に脱着される部分)と不可逆吸着容量(吸着した分子が容易に脱着されない部分)の和から成ると考えることができる。長期間の吸着と短期間の脱着によりミクロ孔内部にのみスチレンモノマーを残存させて加熱することでミクロ孔内部にポリマー鎖のネットワークを形成させ、フェノールがミクロ孔に吸着することを阻害した。改質した吸着剤は四塩化炭素の蒸発法でマクロ・ミクロ孔容積を測定し、フェノールの吸脱着により可逆・不可逆吸着容積を測定した。その結果、可逆吸着容積の増減はマクロ孔容積の増減と、不可逆吸着容積の増減はミクロ孔容積の増減と同様の傾向を示した。従って、可逆・不可逆吸着はそれぞれ、マクロ・ミクロ孔に起因していることが明らかとなった。また、改質回数が可逆・不可逆吸着容積へ及ぼす影響を検討したところ、高濃度のスチレン溶液を用いた時同様に改質を繰り返した場合、ミクロ粒子外部に吸着・重合した過剰なポリマー鎖の影響により不可逆吸着量だけではなく可逆吸着量まで大幅に減少することが示唆された。以上により本章で得た知見は、合成樹脂吸着剤の不可逆吸着容積低減のための改質には最適なスチレン濃度が存在し、繰り返し改質を行うことは可逆吸着容積の大幅な低下に繋がるため、効果的ではないということを示唆された。

第4章では合成樹脂吸着剤の吸着速度パラメータを正確に測定するための最適な計算モデルを探るべく、合成樹脂吸着剤を用いた Shallow-bed 法における流体境膜の影響を無視した従来までの計算モデルと境膜物質移動を考慮した新たな計算モデルを

比較した。従来までの考えでは、Shallow-bed 法の著しく速い流速は流体境膜の厚みを薄くすることで、吸着は境膜物質移動を無視して粒子内拡散のみにより支配されることが考えられていた。既に活性炭を用いた系では実験的に流体境膜の影響を除外できることが示されているが、合成樹脂吸着剤を用いた系での報告は確認されない。そこで本章では Shallow-bed 法により求めた平衡到達率曲線を 2 種類の解析モデルを用いて計算を行い、従来までの仮定の検討を行なった。従来モデル（吸着は粒子内拡散にのみ支配され、境膜物質移動は除外する）と新モデル（吸着は流体境膜物質移動の後に粒子内拡散を経ることで起こる）である。その結果、合成樹脂吸着剤とフェノール類の系ではどちらのモデルで解析した結果も非常によく一致した。従って、従来までの仮定の正当性が示されるとともに、Shallow-bed 法は合成樹脂吸着剤の吸着速度パラメータの決定に有効であり、新モデルを用いると境膜物質移動係数を同時に決定可能であることが示された。

第 5 章では 3 章の改質がテーリング及び吸着剤内部の分子の拡散速度に及ぼす影響に関して検討を行った。前述の通り吸着における粒子内拡散係数を測定する際、流体境膜の影響をどのように除外するかが問題となる。一般的には高速な通液で境膜の影響を除外することができる Shallow-bed 法が用いられるが、Shallow-bed 法は必要な液量が 100L 程度と非常に多く、環境への負荷が大きい。もう一つの有名な方法は完全混合反応層（CMBR）法である。この方法は活性炭を用いた系では良い成果をあげているが、粒子内拡散速度の早い合成樹脂吸着剤では流体境膜の影響を除外できるほどの流速を稼ぐことが難しい。一般的に活性炭を用いた系では粒子内拡散係数は 10^{-8} [cm²/s] 程度であるのに対して、合成樹脂吸着剤を用いた系は 10^{-6} [cm²/s] と 2 桁ほど大きい値をとる。従って、活性炭よりも合成樹脂吸着剤を用いた系では流体境膜の影響が現れやすく、CMBR 法が合成樹脂吸着剤に適応できないと結論付けた。

従って本章では新たな測定法として循環型 Shallow-bed 法を用いた。本手法は第 4 章で得た知見に基づき Shallow-bed 法を改良したもので、吸着剤の入ったカラム内に槽内の溶液を高速で循環させる方法である。第 3 章同様にスチレンを用いて改質を行なった樹脂吸着剤とフェノールを吸着質とした系の濃度減衰曲線を作成し、細孔拡散モデルに基づく理論曲線と比較して粒子内拡散係数と境膜物質移動係数を求めた。改質した吸着剤ではテーリングが現れず、理論曲線と非常に良い制度で一致した。また、本改質方法は吸着剤の物性を変化せずに、不可逆吸着量のみを低減させることが明らかとなった。従って、スチレンを用いた改質方法は工業的な分離回収プロセスにおける効率増加を促進させることが可能であると示唆された。

最後の第 6 章では上記の結果をまとめて、一連の研究によりテーリング問題の解決策が提示されたことを述べている。

5 論文の特質

この論文では、工業的に利用できる方法を用いて合成樹脂吸着剤の改質を行い、吸着分離効率を高めることを試みている。そのために、高価な装置を用いることなく吸着剤の物性測定を行う方法を開発し、それを用いて改質を行った吸着剤の評価を行っている。このように、尺度の提案とそれに基づく改質法の評価を行っている。工業的な視点に基づいたこの研究は、企業での利用においても非常に有用であると結論付けられる。

6 論文の評価

本論文は、合成樹脂吸着剤の持つ吸着速度の速い部分と遅い部分に分けて考えて、や速い部分の性質を変えずに遅い部分のみを減少させて、吸着分離効率を向上させることを目的に研究を行った。そのために、簡便な性能評価法の検討を行い、この結果に基づいた改質条件の検討から、簡便な改質操作により分離効率が向上する方法を見出した。研究成果は、合成樹脂吸着剤の性能向上に大きく寄与することからもその意義は大きく、高く評価できる。

7 論文の判定

本学位請求論文は、理工学研究科において必要な研究指導を受けたうえ提出されたものであり、本学学位規程の手続きに従い、審査委員全員による所定の審査及び最終試験に合格したので、博士（工学）の学位を授与するに値するものと判定する。

以 上